

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2005-298517

(43)Date of publication of application : 27.10.2005

(51)Int.Cl.

C07D307/33

G03F 7/039

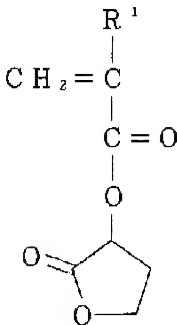
(21)Application number : 2005-160656

(71)Applicant : TOKYO OHKA KOGYO CO LTD

(22)Date of filing : 31.05.2005

(72)Inventor : HANEDA HIDEO
SATO KAZUFUMI
KOMANO HIROSHI

(54) NOVEL ACRYLATE OR METHACRYLATE



(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an acrylate or methacrylate useful as a monomer component for manufacturing an acrylate or methacrylate copolymer which has high transparency to ArF excimer laser, excellent sensitivity, resist pattern form, dry etching resistance and adhesion, high affinity with alkalis, and is suitable for a resin component of a chemically-amplified photoresist composition which can give a good resist pattern by paddle development.

SOLUTION: The acrylate or methacrylate is represented by the general formula (wherein R1 is H or a methyl group). The acrylate or methacrylate of the present invention is useful as a raw material for manufacturing the copolymer suitable for the resin component of the chemically-amplified resist.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

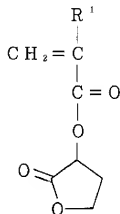
CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]

A general formula

[Formula 1]

(R¹ in a formula is a hydrogen atom or a methyl group)

Acrylic acid or methacrylic acid ester come out of and expressed.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[Field of the Invention]

[0001]

The transparency of this invention over an ArF excimer laser is high, and The pattern characteristic, It is related with the acrylic acid or methacrylic acid ester used as a monomer for copolymer manufacture suitable as a resinous principle of the chemical amplification type photoresist composition which gives the resist pattern which was especially excellent in dry etching-proof nature and adhesion.

[Background of the Invention]

[0002]

What protected the polyhydroxy styrene which has high transparency to a KrF excimer laser (248 nm) as a resinous principle of chemical amplification type resist, and this hydroxyl with the dissolution control group of acid dissociation nature has so far been used mainly.

However, the demand to the minuteness making of a semiconductor device increases increasingly in recent years, and the light source is also shifting to the process using the ArF excimer laser (193 nm) of short wavelength from a KrF excimer laser.

[0003]

By the way, in the process of using an ArF excimer laser (193 nm) as a light source, In resin with an aromatic ring like polyhydroxy styrene used conventionally, since the transparency over this ArF excimer laser is insufficient and it cannot be used, the acrylic resin which does not have an aromatic ring as what is replaced with this has come to attract attention, but. This acrylic resin has the fault that dry etching-proof nature is inferior.

[0004]

And it is known that it is effective to introduce ester of acrylic acid and alicyclic alkyl into the constitutional unit in resin in order to raise such dry etching-proof nature, The polymer (refer to patent documents 1) of the acrylic ester which has an adamantane skeleton in an ester part until now, the copolymer (refer to patent documents 2) of the acrylic ester and acrylic acid tetrahydropyranyl ester which have an adamantane skeleton in an ester part, etc. are proposed.

[0005]

However, if acrylic ester with such an adamantane skeleton is introduced as a constitutional unit, about transparency and dry etching-proof nature, a certain amount of improved effect will be accepted, but. the acrylic ester itself which may not necessarily satisfy the effect and has an adamantane skeleton — there is a fault that do not escape becoming a high cost since it is not what may be obtained easily, and it is insufficient also in respect of sensitivity, and good pattern shape is not acquired.

[0006]

On the other hand, although it is the important purpose in the process using an ArF excimer laser to make a super-minute pattern of 0.2 micrometer or less form with sufficient definition, When making such a super-minute pattern form, the adhesion of a substrate and a regist layer runs short and it is accompanied by the problem of producing the failure by a pattern.

For this reason, what introduced 3 **OKISO cyclohexyl ester (refer to patent documents 3) of acrylic acid and acrylic ester with an oxygenated heterocycle group like gamma-butyrolactone (refer to patent documents 4) as a constitutional unit is proposed.

[0007]

However, if the acrylic resin which introduced the acrylic ester unit with such an oxygenated heterocycle group is used to an ArF excimer laser, Although an improvement is accepted a little in respect of adhesion, a faithful resist pattern cannot be formed in the paddle development whose semiconductor device manufacture the compatibility over the alkaline aqueous solution used as a developing solution is insufficient, and is in use. For this reason, the adhesion over a substrate is excellent and it has been an important technical problem in this field to realize resist for ArF excimer lasers which moreover has the compatibility over the alkaline aqueous solution in which paddle development is possible.

[0008]

[Patent documents 1] JP,4-39665,A (a claim, others)

[Patent documents 2] JP,5-265212,A (a claim, others)

[Patent documents 3] JP,5-346668,A (a claim, others)

[Patent documents 4] JP,7-181677,A (a claim, others)

[Description of the Invention]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

[0009]

While this invention is a basis of such a situation, and its transparency over an ArF excimer laser is high and the outstanding sensitivity, resist pattern shape and dry etching-proof nature, and adhesion are shown, The compatibility over alkali is high, As a resinous principle of the chemical amplification type photoresist composition which can give a good resist pattern by paddle development. It is made for the purpose of providing acrylic acid or methacrylic acid ester useful as a monomer component for manufacturing suitable acrylic acid or a methacrylic-acid-ester copolymer.

[Means for Solving the Problem]

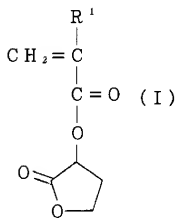
[0010]

A chemical amplification type photoresist composition for ArF excimer lasers, this invention persons, By using a copolymer manufactured from a monomer with a specific butyrolactone ring as a result of repeating research variously especially about a positive type photoresist composition as a resinous principle, Sensitivity which has good transparency and was excellent to an ArF excimer laser, It finds out that a chemical amplification type photoresist composition which shows resist pattern shape, dry etching-proof nature, and adhesion, and has high compatibility to alkali is obtained, and came to make this invention based on this knowledge.

[0011]

That is, this invention is a general formula.

[Formula 1]



(R¹ in a formula is a hydrogen atom or a methyl group)

It comes out and the acrylic acid or methacrylic acid ester expressed is provided.

[0012]

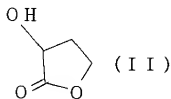
The ester of the acrylic acid of this invention, or methacrylic acid expressed with said general formula (I), Since the copolymer which is a new molecular entity of literature non-**, and is obtained using this as one ingredient of a monomer has the character which the solubility over alkali increases by operation of acid, it is preferred as a resinous principle of chemical amplification type photoresist.

[0013]

The acrylic acid or methacrylic acid ester of this invention is a formula, for example to acrylic acid or

methacrylic acid.

[Formula 2]



It can manufacture by coming out and making 3 **HIDOROKISHI** 1 **OKISA cyclopentane 2 **ON expressed react in accordance with the conventional esterification method.

[0014]

In order to manufacture a copolymer suitable as a resinous principle of a chemical amplification type photoresist composition using acrylic acid or methacrylic acid ester of this invention, Acrylic acid or methacrylic acid ester of this invention, Copolymerization is carried out in accordance with a method of manufacturing comonomers which have acrylic acid, methacrylic acid ester, or a non-acid dissociation nature protective group which has publicly known (A) acid dissociation nature protective group, such as acrylic acid or methacrylic acid ester, and a conventional copolymer.

[0015]

As an example as acrylic acid or methacrylic acid ester which has the above-mentioned publicly known (A) acid dissociation nature protective group, A hydrogen atom of a carboxyl group of acrylic acid or methacrylic acid A tert-butyl group, 2 **TETORA hydropyranyl group, 2 **TETORA hydronaliumfuranyl group, 1 **MECHIRU cyclohexyl group, Ester etc. of a thing replaced with 1 **MECHIRU adamantyl group, 1 **ETOKISHI ethyl group, 1 **METOKI Cipro pill group, etc., acrylic acid or methacrylic acid, and 2 **HIDOROKISHI** 3 **PINANON can be mentioned.

As an example of acrylic acid or methacrylic acid ester which has a publicly known non-acid dissociation nature protective group, A hydrogen atom of a carboxyl group of acrylic acid or methacrylic acid An adamantyl group, A cyclohexyl group, a naphthyl group, benzyl, 3 **OKISO cyclohexyl group, Bicyclo[2, 2, 1]heptyl group, Acrylic acid or methacrylic acid etc. which protected a carboxyl group like ester of a thing replaced with a tricyclo deca nil group, an acetonyl group, etc., acrylic acid or methacrylic acid, and a terpeneol by an acid nondissociative substituent can be mentioned.

[0016]

In manufacturing acrylic acid of this invention, or a copolymer of methacrylic acid ester, in order to give alkali solubility other than the above-mentioned (A) comonomer according to a request further, unsaturated carboxylic acid with (B) ethylenic double bond can be used together. As such unsaturated carboxylic acid, although there are acrylic acid, methacrylic acid, maleic acid, fumaric acid, etc., for example, acrylic acid and methacrylic acid are preferred especially in these.

[0017]

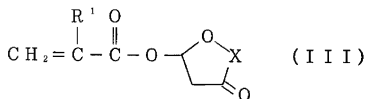
As a comonomer which carries out copolymerization to acrylic acid of this invention, or methacrylic acid ester, a monomer commonly used by copolymer of (C) chemical amplification type resinous principle can be

further used according to a request. As such a thing, alkyl ester of acrylic acid or methacrylic acid, For example, methyl acrylate, ethyl acrylate, acrylic acid propyl, Acrylic acid isopropyl, acrylic acid n **BUCHIRU, isobutyl acrylate, Acrylic acid n **HEKISHIRU, acrylic acid octyl, 2-ethylhexyl acrylate, Acrylic acid lauryl, acrylic acid 2 **HIDOROKISHI ethyl, 2-hydroxypropyl acrylate, and corresponding alkyl methacrylate, The amide of acrylic acid or methacrylic acid, for example, acrylamide. N **MECHI roll acrylamide, diacetone acrylamide and corresponding methacrylamide, a compound with an ethylenic linkage like acrylonitrile, a methacrylonitrile, VCM/PVC, and ethyl vinyl ether, etc. are mentioned.

[0018]

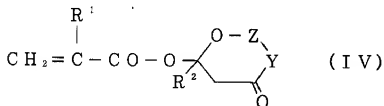
In addition, a general formula

[Formula 3]



(R¹ in a formula has the same meaning as the above, and X is a methylene group or an alkylation methylene group)

The acrylic acid or the methacrylic acid ester, and the general formula which are come out of and expressed [Formula 4]



(R¹ in a formula is the same as the above, and, as for R², the methylene group and Z in which a hydrogen atom or a low-grade alkyl group, and Y have an oxygen atom, a methylene group, or an acyl group are a methylene group, an alkylation methylene group, or a carbonyl group)

It can come out and the acrylic acid or methacrylic acid ester expressed can also be used.

[0019]

As the acrylic acid or methacrylic acid ester expressed with said general formula (III), 2-oxacyclopentane-4-one-1-yl ester of acrylic acid, 3-methyl-2-oxacyclopentane-4-one-1-yl ester or 3,3-dimethyl-2-oxacyclopentane-4-one-1-yl ester, and corresponding ester of methacrylic acid can be mentioned.

[0020]

As acrylic acid or methacrylic acid ester expressed with said general formula (IV), 2,4-dioxacyclohexa-5-one-1-yl ester of acrylic acid, 3-methyl-2,4-dioxacyclohexa-5-one-1-yl ester, 3,3-dimethyl-2,4-dioxacyclohexa-5-one-1-yl ester, 1-methyl-2-oxacyclohexa-3,5-dione-1-yl ester, the 1 **MECHIRU** 4 **ASECHIRU** 2 **OKISA cyclohexa 3, 5 **JION** 1 **IRU ester, and corresponding ester of methacrylic acid can be mentioned.

[0021]

As a comonomer which carries out copolymerization to acrylic acid of this invention, or methacrylic acid ester, In the above-mentioned thing, especially Acrylic acid 2 **TETORA hydroxypropyl, acrylic acid 2 **TETORA hydronaliumfuranyl, Acrylic acid 1 **ETOKISHI ethyl, An acrylic acid 1 **METOKI Cipro pill. And acid dissociation nature has high 2 **TETORA hydroxypropyl ester of acrylic acid and methacrylic acid especially acrylic acid, or methacrylic acid which protected a corresponding hydroxyl group of a carboxyl group like methacrylic acid ester by an acid dissociation nature substituent of an acetal system, Since a copolymer with few dependencies by exposure afterbaking processing is given, it is advantageous.

[0022]

As for acrylic acid or methacrylic acid ester, and each of above-mentioned comonomers of this invention, it is preferred that a constitutional unit derived from the former carries out copolymerization 20-80-mol% of all the constitutional units at a rate that a copolymer which is in 50-80-mol% of the range especially is obtained. If a copolymer with such a constitutional unit is used as a resinous principle, a chemical amplification type resist composition in which contrast of dry etching-proof nature, adhesion, an unexposed part, and an exposure part gives a good resist pattern will be obtained.

[0023]

A copolymer obtained using acrylic acid or methacrylic acid ester of this invention can be used as a chemical amplification type resist composition by combining with an acid generator. Out of a compound known as an acid generator of a chemical amplification type resist composition until now, this acid generator can be chosen arbitrarily and can be used.

What is shown below, for example can be mentioned as such a compound.

[0024]

(b) Screwsulfonyl diazomethane;

Bis(p **TORU enesulfonyl)diazomethane, bis(1, 1 **JIME chill ethylsulfonyl)diazomethane, bis(cyclohexylsulfonyl)diazomethane, bis(2, 4 **JIME chill phenyl sulfonyl)diazomethane, etc.

[0025]

(**) Nitrobenzyl derivative;

p-toluenesulfonic-acid 2 **NITORO benzyl, the p-toluenesulfonic acid 2, 6 **JINITORO benzyl, etc.

[0026]

(**) Sulfonic ester;

Pyrogalloltrimesylate, pyrogallol tritosylate, etc.

[0027]

(**) Onium salt;

Diphenyliodonium hexafluoro FESUFETO, phenyliodonium (4 **METOKISHI phenyl) trifluoro methanesulfonate, Bis(p-tert-buthylphenyl)iodonium trifluoro methanesulfonate, Triphenylsulfonium

hexafluoro FESUFETO, diphenyl (4 **METOKISHI phenyl) sulfonium trifluoro methanesulfonate, diphenyl (p-tert-buthylphenyl) sulfonium trifluoro methanesulfonate, etc.

[0028]

(**) Benzoin tosylate and its alkylation object;

Benzoin tosylate, alpha **MECHIRU benzoin tosylate, etc.

[0029]

(**) Containing halogen triazine compound;

2-(4 **METOKISHI phenyl)-4, 6 **BISU (trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-(4 **METOKISHI naphthyl)-4, 6 **BISU (trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-[2-(2 **FURIRU) ethenyl]-4, 6 **BISU (trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-[2-(5 **MECHIRU** 2 **FURIRU) ethenyl]-4, 6 **BISU (trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-[2-(3, 5 **JIMETOKISHI phenyl) ethenyl]-4, 6 **BISU (trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-[2-(3, 4 **JIMETOKISHI phenyl) ethenyl]-4, 6 **BISU (trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-(3, 4 **MECHI range oxyphenyl)-4, 6 **BISU (trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2 and 4, 6 **TORISU (2, 3 **JIBUROMO propyl)-1,3,5-triazine, etc.

[0030]

(**) Oxime sulfonate which has a cyano group;

alpha-(methylsulfonyloxyimino) phenylacetoneitrile, alpha-(methylsulfonyloxyimino)-4 **METOKISHI phenylacetoneitrile, alpha-(trifluoro methylsulfonyloxyimino) phenylacetoneitrile, alpha-(trifluoro methylsulfonyloxyimino)-4 **METOKISHI phenylacetoneitrile, Alpha-(ethylsulfonyloxyimino)-4-methoxyphenyl acetoneitrile, Alpha-(propylsulfonyloxyimino)-4-methylphenyl acetoneitrile, alpha-(methylsulfonyloxyimino)-4 **BUROMO phenylacetoneitrile, alpha-(methylsulfonyloxyimino)-1 **SHIKURO pentenylacetoneitrile, alpha-[1-(or 2-) naphthyl-sulfonyloxy-imino]-4 **METOKISHI benzyl cyanide, alpha-(10-camphor sulfonyloxy imino)-4-methoxybenzyl cyanide, etc.

[0031]

Especially a desirable thing is oxime sulfonate which has onium salt and a cyano group in these acid generators. a blending ratio of a resinous principle and an acid generator in a chemical amplification type resist composition receives resinous principle 100 weight section -- an acid generator -- it is one to 10 weight section preferably 0.5 to 30 weight section. If an acid generator becomes less than this range, image formation will be impossible, if it increases, it will not become a uniform solution but preservation stability will fall.

[0032]

According to a request, it adds to this photoresist composition at a resinous principle and an acid generator, An addition ingredient commonly used by the usual chemical amplification type photoresist. For example, it can blend in quantity of a range from which the characteristic of this invention constituents, such as an antihalation agent, an antioxidant, a thermostabilizer, an adhesiveness improver, a plasticizer, colorant, a surface-active agent, additional resin, organic carboxylic acid, and amines, is not prevented.

[0033]

Thus, as for a prepared photoresist composition, it is preferred to use in the use in a form of a solution which dissolved each above-mentioned ingredient in a solvent. As an example of such a solvent, acetone,

methyl ethyl ketone, cyclohexanone, Ketone, such as methyl isoamyl ketone and 2 **HEPUTANON, ethylene glycol, Ethylene glycol mono- acetate, a diethylene glycol, diethylene-glycol mono- acetate, Propylene glycol, propylene glycol mono- acetate, dipropylene glycol, Or monomethyl ether of dipropylene glycol mono- acetate, A polyhydric alcohol class of monoethyl ether, monopropyl ether, monobutyl ether, or monophenyl ether, and its derivative, Ester species, such as cyclic ether [like dioxane], methyl lactate, ethyl lactate, methyl-acetate and ethyl acetate, butyl acetate, methyl pyruvate, ethyl pyruvate, methoxy methyl propionate, and ethoxyethyl propionate, can be mentioned. These may be used independently, and two or more sorts may be mixed and they may be used.

[0034]

In order to carry out pattern formation using this photoresist composition, For example, this photoresist composition is applied on substrates, such as a silicon wafer, After performing prebaking for 30 to 150 seconds at 70-150 ** and forming a resist layer, it irradiates with radiation, such as an ArF excimer laser, via a mask, heating at about 70-150 ** is performed for 150 seconds from 30 seconds, and, subsequently negatives are developed. As a developing solution of resist, an alkaline aqueous solution can be used, an exposure part dissolves in an alkaline aqueous solution, and a pattern of a positive type is obtained by development. Solution, such as tetramethylammonium hydroxide and Kolin, can be used as an alkaline aqueous solution.

[Effect of the Invention]

[0035]

According to this invention, the new acrylic acid or methacrylic acid ester which gives a copolymer suitable as a resinous principle of chemical amplification type resist is provided.

[Best Mode of Carrying Out the Invention]

[0036]

Next, although the best gestalt for carrying out this invention according to an example is explained, this invention is not limited at all by this.

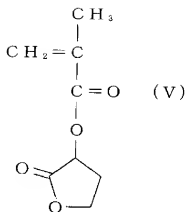
[0037]

EXAMPLE

55.1 g (0.54 mol) of 3 **HIDOROKISHI[* 1 **OKISA cyclopentane 2 **ON, After dissolving in 200 ml of tetrahydrofurans and agitating 60 g (0.60 mol) of triethylamine enough, 62.4 g (0.60 mol) of methacryloyl chloride was dropped at this over 1 hour at 25 **.

Subsequently, reaction mixture was filtered after making it react at 25 ** for 24 hours. The solvent of the filtrate was distilled off, residual output was dissolved in 300 ml of diethylether, and the sodium hydroxide solution washed 10 times 10% of the weight. Subsequently, column chromatography refines by using n **HEPUTAN as a solvent, and it is a formula as a colorless fluid.

[Formula 5]



It came out and the methacrylic acid ester expressed was obtained.

As a result of measuring $^1\text{H-NMR}$ (solvent: acetone d_6) of this output, the peak was observed in 1.92 ppm, 2.30–2.50 ppm, 3.90–4.10 ppm, 5.20 ppm, 5.60 ppm, and 6.12 ppm.

[0038]

Reference example

17.4 g (mol % to 0.094 mol and total monomers is 75–mol %) of methacrylic acid ester obtained in the example, 5.3 g (mol % to 0.031 mol and total monomers is 25–mol %) of methacrylic acid 2 **TETORA hydropranyl was dissolved in 560 g of tetrahydrofurans, 0.81 g of azobisisobutyronitrile was added as a reactional initiator, and the polymerization reaction was carried out at 75 ** for 3 hours. After ending reaction, the reactant was poured into 5 l. of n **HEPUTAN, the polymer was deposited, and reduced pressure drying of the obtained copolymer was carried out under the room temperature. Thus, the above-mentioned methacrylic acid ester and the copolymer of methacrylic acid 2 **TETORA hydropranyl were obtained. The yield of this copolymer was 14.9g, weight average molecular weight was 13,500, and the degree of dispersion was 2.01.

[0039]

Thus, polymer 100 weight section and the amount part of bis(p-tert-buthylphenyl)iodonium trifluoro methanesulfonate duplexs which were obtained were dissolved in propylene-glycol-monomethyl-ether acetate 680 weight section, and a positive-resist solution was obtained.

Subsequently, a regist layer of 0.5 micrometer of thickness was formed by applying this resist solution on a silicon wafer using a spinner, and drying for 90 seconds at 100 ** on a hot plate. Subsequently, with an ArF exposure device (made by NIKON CORP.), after irradiating with an ArF excimer laser (193 nm) selectively, PEB treatment was carried out for 110 ** 90 seconds, and, subsequently paddle development was carried out for 65 seconds in tetramethylammonium hydroxide solution 2.38% of the weight, and it rinsed for 30 seconds and dried.

[0040]

It was 6.0 mJ/cm^2 , when the 0.25-micrometer line and space formed by such operation made sensitivity exposure time formed in 1:1 and measured it per mJ/cm^2 (amount of energy).

When sectional shape of the 0.25-micrometer resist pattern formed by doing in this way was observed with a SEM (scanning electron microscope) photograph, it was a resist pattern of a vertical rectangle to a substrate.

Even a 0.20-micrometer resist pattern was resolved by such operation, and there was no failure by a pattern.

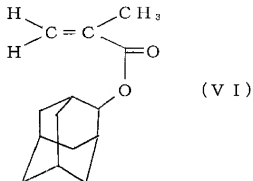
Subsequently, it was 1.1, when dry etching was carried out by having made tetrafluoro methane into etching gas by etching device OAPM-406 (made by TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.), the amount of film decreases per unit time estimated dry etching-proof nature and polyhydroxy styrene was set to 1.0.

[0041]

Comparison reference example 1

It is a formula like an example using methacrylic acid adamantyl of quantity which mol % to total monomers consists of instead of methacrylic acid ester of formula (V) used in the example with 50-mol %.

[Formula 6]



It came out and the copolymer of methacrylic acid adamantyl and methacrylic acid 2 **TETORA hydroxyranyl which are expressed, and methacrylic acid was obtained. The yield was 16.0g, weight average molecular weight was 16,500, and the degree of dispersion was 2.20.

[0042]

In the reference example, like the reference example, the positive-resist solution was prepared and the resist pattern was formed on the conditions same subsequently as a reference example except having replaced the polymer with tales doses of the above-mentioned polymers.

Sensitivity of the same definition as a reference example in that case is 15 mJ/cm², and a resist pattern of 0.30 micrometer or less was not able to be resolved.

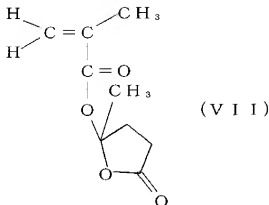
It was 1.0 when the dry etching-proof nature of the same definition as a reference example was investigated.

[0043]

Comparison reference example 2

Instead of methacrylic acid ester shown by formula (V) in an example, it is a formula.

[Formula 7]



It came out and the copolymer of the above-mentioned monomer and methacrylic acid 2 **TETORA hydropranyl was obtained completely like the example using 17.2 g (mol % to 0.094 mol and total monomers is 75-mol %) of methacrylic acid ester of a compound expressed. The yield of this copolymer was 14.7g, weight average molecular weight was 14,500, and the degree of dispersion was 1.98.

[0044]

Using the above-mentioned copolymer, like the reference example, the positive-resist solution was prepared and the resist pattern was formed on the conditions same subsequently as a reference example. The sensitivity of the same definition as the reference example in that case is 5.0 mJ/cm². Although even a 0.25-micrometer resist pattern was resolved by such operation and there was no failure by a pattern, when the sectional shape of the formed 0.30-micrometer resist pattern was observed with the SEM (scanning electron microscope) photograph, it was a resist pattern of trapezoidal shape to the substrate. Similarly, when dry etching-proof nature was investigated, it was 1.5.

[Industrial applicability]

[0045]

Acrylic acid or methacrylic acid ester of this invention is useful as manufacturing raw materials of a copolymer suitable as a resinous principle of chemical amplification type resist.

[Translation done.]

(19) 日本特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-298517

(P2005-298517A)

(43) 公開日 平成17年10月27日(2005.10.27)

(51) Int.Cl.⁷

C O 7 D 307/33

G O 3 F 7/039

F I

C O 7 D 307/32

G O 3 F 7/039

Q

G O 1

テーマコード (参考)

2 H O 2 5

4 C O 3 7

審査請求 有 請求項の数 1 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2005-160656 (P2005-160656)
 (22) 出願日 平成17年5月31日 (2005. 5. 31)
 (62) 分割の表示 特願2003-207338 (P2003-207338)
 の分割
 原出願日 平成9年1月24日 (1997. 1. 24)

(71) 出願人 000220239
 東京応化工業株式会社
 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
 100071825
 (74) 代理人 弁理士 阿形 明
 100095153
 弁理士 水口 崇敏
 (72) 発明者 羽田 英夫
 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
 東京応化工業株式会社内
 (72) 発明者 佐藤 和史
 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
 東京応化工業株式会社内

最終頁に続く

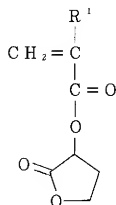
(54) 【発明の名称】 新規アクリル酸又はメタクリル酸エステル

(57) 【要約】

【課題】 A r F エキシマレーザーに対する透明性が高く、かつ優れた感度、レジストパターン形状、耐ドライエッチング性及び密着性を示すとともに、アルカリに対する親和性が高く、パドル現象により良好なレジストパターンを与える化学増幅型ホトリジスト組成物の樹脂成分として好適なアクリル酸若しくはメタクリル酸エステル共重合体を製造するための単量体成分として有用なアクリル酸若しくはメタクリル酸エステルを提供する。

【解決手段】 一般式

【化1】



10

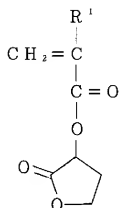
20

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式

【化 1】



（式中の R^1 は水素原子又はメチル基である）

で表わされるアクリル酸又はメタクリル酸エステル。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、A r F エキシマレーザーに対する透明性が高く、パターン特性、特に耐ドライエッチング性及び密着性の優れたレジストパターンを与える化学増幅型ホトレジスト組成物の樹脂成分として好適な共重合体製造用単量体として用いられるアクリル酸若しくはメタクリル酸エステルに関するものである。

【背景技術】

【0002】

これまで、化学増幅型レジストの樹脂成分としては、K r F エキシマレーザー（248 nm）に対し高い透明性を有するポリヒドロキシステレンやこのヒドロキシル基を酸解離性の溶解抑制基で保護したものが主に用いられてきた。

しかしながら、近年半導体素子の微細化に対する要求はますます高まり、その光源も K r F エキシマレーザーからより短波長の A r F エキシマレーザー（193 nm）を用いるプロセスに移行しつつある。

【0003】

ところで、A r F エキシマレーザー（193 nm）を光源とするプロセスにおいては、従来用いていたポリヒドロキシステレンのような芳香族環をもつ樹脂では、この A r F エキシマレーザーに対する透明性が不十分で使用できないため、これに代わるものとして芳香族環をもたないアクリル系樹脂が注目されるようになってきたが、このアクリル系樹脂は、耐ドライエッチング性が劣るという欠点を有している。

【0004】

そして、このような耐ドライエッチング性を向上させるために、アクリル酸と脂環式アルキルとのエステルを樹脂中の構成単位に導入することが有効であることが知られ、これまでエステル部にアダマンタン骨格をもつアクリル酸エステルの重合体（特許文献1参照）や、エステル部にアダマンタン骨格をもつアクリル酸エステルとアクリル酸テトラヒドロピラニルエステルとの共重合体（特許文献2参照）などが提案されている。

【0005】

しかしながら、このようなアダマンタン骨格をもつアクリル酸エステルを構成単位として導入すれば、透明性及び耐ドライエッチング性については、ある程度の向上効果が認められるが、その効果は必ずしも満足しうるものではない上に、アダマンタン骨格をもつアクリル酸エステル自体容易に入手しうるものではないためコスト高になるのを免れず、ま

10

20

30

40

50

た感度の点でも不十分で、良好なパターン形状が得られないという欠点がある。

【0006】

一方、A r Fエキシマレーザを用いるプロセスにおいては、0.2 μ m以下の超微細パターンを解像性よく形成させることが重要な目的となっているが、このような超微細パターンを形成させる場合、基板とレジスト層との密着性が不足し、パターン倒れを生じるという問題を伴う。

このため、アクリル酸の3-オキソシクロヘキシルエステル（特許文献3参照）や、 γ -ブチロラクトン（特許文献4参照）のような含酸素複素環基をもつアクリル酸エステルを構成単位として導入したものが提案されている。

【0007】

しかしながら、このような含酸素複素環基をもつアクリル酸エステル単位を導入したアクリル系樹脂をA r Fエキシマレーザに対して使用すると、密着性の点では幾分改善が認められるものの、現像液として用いられるアルカリ水溶液に対する親和性が不十分で、半導体素子製造の主流となっているパドル現像においては、忠実なレジストパターンが形成できない。このため、基板に対する密着性が優れ、しかもパドル現像可能なアルカリ水溶液に対する親和性を有するA r Fエキシマレーザ用レジストを実現させることが、この分野における重要な課題となっている。

【0008】

【特許文献1】特開平4-39665号公報（特許請求の範囲その他）

【特許文献2】特開平5-265212号公報（特許請求の範囲その他）

【特許文献3】特開平5-34668号公報（特許請求の範囲その他）

【特許文献4】特開平7-181677号公報（特許請求の範囲その他）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、このような事情のもとで、A r Fエキシマレーザに対する透明性が高く、かつ優れた感度、レジストパターン形状、耐ドライエッチング性及び密着性を示すとともに、アルカリに対する親和性が高く、パドル現像により良好なレジストパターンを与える化学増幅型ホトレジスト組成物の樹脂成分として好適なアクリル酸若しくはメタクリル酸エステル共重合体を製造するための単量体成分として有用なアクリル酸若しくはメタクリル酸エステルを提供することを目的としてなされたものである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、A r Fエキシマレーザ用の化学増幅型ホトレジスト組成物、特にポジ型ホトレジスト組成物について種々研究を重ねた結果、特定のブチロラクトン環をもつ単量体から製造された共重合体を樹脂成分として用いることにより、A r Fエキシマレーザに対して良好な透明性を有し、かつ優れた感度、レジストパターン形状、耐ドライエッチング性及び密着性を示す上に、アルカリに対し高い親和性を有する化学増幅型ホトレジスト組成物が得られることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

【0011】

すなわち、本発明は、一般式

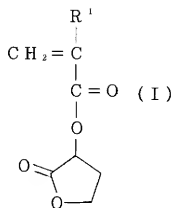
10

20

30

40

【化 1】



(式中の R^1 は水素原子又はメチル基である)

で表わされるアクリル酸又はメタクリル酸エステルを提供するものである。

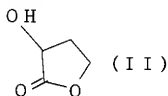
【0012】

前記一般式 (I) で表わされる本発明のアクリル酸若しくはメタクリル酸のエステルは、文献未載の新規化合物であり、これを単量体の一成分として用いて得られる共重合体は、酸の作用によりアルカリに対する溶解性が増加する性質を有するので、化学増幅型ホトレジストの樹脂成分として好適である。

【0013】

本発明のアクリル酸若しくはメタクリル酸エステルは、例えばアクリル酸又はメタクリル酸に、式

【化 2】



で表わされる 3-ヒドロキシ-1-オキサシクロペンタン-2-オンを慣用のエステル化方法に従って反応させることによって製造することができる。

【0014】

本発明のアクリル酸若しくはメタクリル酸エステルを用いて化学増幅型ホトレジスト組成物の樹脂成分として好適な共重合体を製造するには、本発明のアクリル酸若しくはメタクリル酸エステルを、公知の (A) 酸解離性保護基を有するアクリル酸若しくはメタクリル酸エステル又は非酸解離性保護基を有するアクリル酸若しくはメタクリル酸エステルなどの共単量体と慣用の共重合体を製造する方法に従って共重合させる。

【0015】

上記の公知の (A) 酸解離性保護基を有するアクリル酸若しくはメタクリル酸エステルとしての例としては、アクリル酸若しくはメタクリル酸のカルボキシル基の水素原子を *tert*-ブチル基、2-テトラヒドロピラニル基、2-テトラヒドロフラン基、1-メチルシクロヘキシル基、1-メチルアダマンチル基、1-エトキシエチル基及び 1-メトキシプロピル基などにより置換したもの又はアクリル酸若しくはメタクリル酸と 2-ヒドロキシ-3-ピナノンとのエステルなどを挙げることができる。

また、公知の非酸解離性保護基を有するアクリル酸若しくはメタクリル酸エステルの例としては、アクリル酸若しくはメタクリル酸のカルボキシル基の水素原子をアダマンチル基、シクロヘキシル基、ナフチル基、ベンジル基、3-オキソシクロヘキシル基、ピシクロ [2, 2, 1] ヘプチル基、トリシクロデカニル基及びアセトニル基などにより置換したもの又はアクリル酸若しくはメタクリル酸とテルピネオールとのエステルのようなカル

10

20

30

40

50

ボキシル基を酸非解離性置換基で保護したアクリル酸若しくはメタクリル酸などを挙げることができる。

【0016】

本発明のアクリル酸若しくはメタクリル酸エステルとの共重合体を製造する場合には、上記の(A)共単量体のほかに、さらに所望に応じアルカリ可溶性を付与するために、(B)エチレン性二重結合をもつ不飽和カルボン酸を併用することができる。このような不飽和カルボン酸としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸などがあるが、これらの中で特にアクリル酸及びメタクリル酸が好ましい。

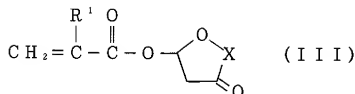
【0017】

本発明のアクリル酸若しくはメタクリル酸エステルと共重合させる共単量体としては、さらに所望に応じ、(C)化学増幅型樹脂成分の共重合体に慣用されている単量体を用いることができる。このようなものとしては、アクリル酸又はメタクリル酸のアルキルエステル、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル及び対応するメタクリル酸アルキルや、アクリル酸若しくはメタクリル酸のアミド類、例えばアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド及び対応するメタクリルアミドや、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、塩化ビニル、エチルビニルエーテルのようなエチレン結合をもつ化合物などが挙げられる。

【0018】

そのほか、一般式

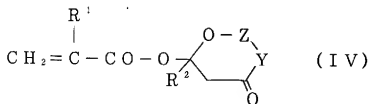
【化3】



(式中のR¹は前記と同じ意味をもち、Xはメチレン基又はアルキル置換メチレン基である)

で表わされるアクリル酸若しくはメタクリル酸エステル及び一般式

【化4】



(式中のR¹は前記と同じであり、R²は水素原子又は低級アルキル基、Yは酸素原子、メチレン基又はアルキル基を有するメチレン基、Zはメチレン基、アルキル置換メチレン基又はカルボニル基である)

で表わされるアクリル酸若しくはメタクリル酸エステルを用いることもできる。

【0019】

前記一般式(I I I)で表わされるアクリル酸若しくはメタクリル酸エステルとしては、アクリル酸の2-オキシサシクロペンタン-4-オン-1-イルエステル、3-メチル-2-オキシサシクロペンタン-4-オン-1-イルエステル又は3,3-ジメチル-2-オキシサシクロペンタン-4-オン-1-イルエステル及び対応するメタクリル酸のエステル

を挙げることができる。

【0020】

また、前記一般式(IV)で表わされるアクリル酸若しくはメタクリル酸エステルとしては、アクリル酸の2, 4-ジオキサシクロヘキサ-5-オン-1-イルエステル、3-メチル-2, 4-ジオキサシクロヘキサ-5-オン-1-イルエステル、3, 3-ジメチル-2, 4-ジオキサシクロヘキサ-5-オン-1-イルエステル、1-メチル-2-オキサシクロヘキサ-3, 5-ジオン-1-イルエステル、1-メチル-4-アセチル-2-オキサシクロヘキサ-3, 5-ジオン-1-イルエステル及び対応するメタクリル酸のエステルを挙げることができる。

【0021】

本発明のアクリル酸若しくはメタクリル酸エステルと共重合させる共単量体としては、上記したものの中で、特にアクリル酸2-テトラヒドロピラニル、アクリル酸2-テトラヒドロフランニル、アクリル酸1-エトキシエチル、アクリル酸1-メトキシプロピル及び対応するメタクリル酸エステルのようなカルボキシル基の水酸基をアセタール系の酸解離性置換基で保護したアクリル酸及びメタクリル酸特にアクリル酸若しくはメタクリル酸の2-テトラヒドロピラニルエステルが酸解離性が高く、露光後加熱処理による依存性が少ない共重合体を与えるので有利である。

【0022】

本発明のアクリル酸若しくはメタクリル酸エステルと、上記の各共単量体とは、前者から誘導される構成単位が、全構成単位の20~80モル%、特に50~80モル%の範囲にある共重合体を得られる割合で共重合させるのが好ましい。このような構成単位をもつ共重合体を樹脂成分として用いると、耐ドライエッチング性、密着性、未露光部と露光部とのコントラストが良好なレジストパターンを与える化学増幅型レジスト組成物が得られる。

【0023】

本発明のアクリル酸若しくはメタクリル酸エステルを用いて得られる共重合体は、酸発生剤と組み合わせることにより、化学増幅型レジスト組成物として用いることができる。この酸発生剤は、これまで化学増幅型レジスト組成物の酸発生剤として知られている化合物の中から任意に選んで用いることができる。

このような化合物としては、例えば次に示すものを挙げることができる。

【0024】

(イ)ビススルホニルジアゾメタン；

ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1, 1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2, 4-ジメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタンなど。

【0025】

(ロ)ニトロベンジル誘導体；

p-トルエンスルホン酸2-ニトロベンジル、p-トルエンスルホン酸2, 6-ジニトロベンジルなど。

【0026】

(ハ)スルホン酸エステル；

ピロガロールトリメシレート、ピロガロールトリシレートなど。

【0027】

(ニ)オニウム塩；

ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロフェスフェート、(4-メトキシフェニル)フェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロフェスフェート、(4-メトキシフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、(p-tert-ブチルフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネートなど。

10

20

30

40

50

【0028】

(ホ) ベンゾイントシレート及びそのアルキル置換体；

ベンゾイントシレート、 α -メチルベンゾイントシレートなど。

【0029】

(ヘ) ハロゲン含有トリアジン化合物；

2-(4-メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-(4-メトキシナフチル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-(2-フリル)エチニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-(5-メチル-2-フリル)エチニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-(3,5-ジメトキシフェニル)エチニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-(3,4-ジメトキシフェニル)エチニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-(3,4-メチレンジオキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2,4,6-トリス(2,3-ジプロモプロピル)-1,3,5-トリアジンなど。

【0030】

(ト) シアノ基を有するオキシムスルホネート；

α -(メチルスルホニルオキシイミノ)フェニルアセトニトリル、 α -(メチルスルホニルオキシイミノ)-4-メトキシフェニルアセトニトリル、 α -(トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ)フェニルアセトニトリル、 α -(トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ)-4-メトキシフェニルアセトニトリル、 α -(エチルスルホニルオキシイミノ)-4-メトキシフェニルアセトニトリル、 α -(プロピルスルホニルオキシイミノ)-4-メチルフェニルアセトニトリル、 α -(メチルスルホニルオキシイミノ)-4-プロモフェニルアセトニトリル、 α -(メチルスルホニルオキシイミノ)-1-シクロペンチルアセトニトリル、 α -[1-(又は2-)ナフチルスルホニルオキシイミノ]-4-メトキシベンジルシアニド、 α -(10-カンファースルホニルオキシイミノ)-4-メトキシベンジルシアニドなど。

【0031】

これらの酸発生剤の中で特に好ましいのは、オニウム塩及びシアノ基を有するオキシムスルホネートである。化学増幅型レジスト組成物における樹脂成分と酸発生剤との配合割合は、樹脂成分100重量部に対し、酸発生剤0.5〜30重量部、好ましくは、1〜10重量部である。この範囲よりも酸発生剤が少なくなると像形成ができないし、多くなると、均一な溶液とならず、保存安定性が低下する。

【0032】

このホトレジスト組成物には、所望に応じ、樹脂成分及び酸発生剤に加えて、通常の化学増幅型ホトレジストに慣用されている添加成分、例えば、ハレーション防止剤、酸化防止剤、熱安定剤、密着性向上剤、可塑剤、着色剤、界面活性剤、付加的樹脂、有機カルボン酸、アミン類など本発明組成物の特性が阻害されない範囲の量で配合することができる。

【0033】

このようにして調製されたホトレジスト組成物は、その使用に当たっては上記各成分を溶剤に溶解した溶液の形で用いるのが好ましい。このような溶剤の例としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノンなどのケトン類や、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコール、又はジプロピレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類及びその誘導体や、ジオキサンのような環式エーテル類や、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エト

10

20

30

40

50

キシプロピオン酸エチルなどのエステル類を挙げることができる。これらは単独で用いてもよいし、２種以上混合して用いてもよい。

【００３４】

このホトレジスト組成物を用いて、パターン形成するには、例えばこのホトレジスト組成物を、シリコンウエーハなどの基板上に塗布し、７０～１５０℃で３０～１５０秒間ブリバイクを行い、レジスト層を形成したのち、マスクを介してＡｒＦエキシマレーザなどの放射線を照射し、７０～１５０℃程度の加熱を３０秒から１５０秒行い、次いで現像を行う。レジストの現像液としては、アルカリ性水溶液を用いることができ現像により、露光部がアルカリ性水溶液に溶解し、ポジ型のパターンが得られる。アルカリ性水溶液としては例えばテトラメチルアンモニウムヒドロキシド、コリンなどの水溶液を用いることができる。

【発明の効果】

【００３５】

本発明によると、化学増幅型レジストの樹脂成分として好適な共重合体を与える新規アクリル酸若しくはメタクリル酸エステルが提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【００３６】

次に実施例により本発明を実施するための最良の形態を説明するが、本発明はこれによって何ら限定されるものではない。

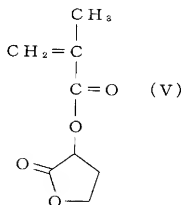
【００３７】

実施例

３-ヒドロキシ-１-オキサシクロペンタン-２-オン５５．１ｇ（０．５４モル）、トリエチルアミン６０ｇ（０．６０モル）をテトラヒドロフラン２００ミリリットルに溶解し、十分攪拌した後、これにメタクリロイルクロリド６２．４ｇ（０．６０モル）を２５℃で１時間にわたって滴下した。

次いで、２５℃にて２４時間反応させた後、反応液をろ過した。そのろ液の溶媒を留去し、残存生成物をジエチルエーテル３００ミリリットルに溶解し、１０重量％水酸化ナトリウム溶液で１０回洗浄した。次いで、ｎ-ヘプタンを溶媒としてカラムクロマトグラフィーにより精製し、無色の液体として、式

【化５】



で表わされるメタクリル酸エステルを得た。

この生成物の¹H-NMR（溶媒：アセトン-d₆）を測定した結果、１．９２ppm、２．３０～２．５０ppm、３．９０～４．１０ppm、５．２０ppm、５．６０ppm、６．１２ppmにピークが認められた。

【００３８】

参考例

実施例で得たメタクリル酸エステル１７．４ｇ（０．０９４モル、全モノマーに対する

10

20

30

40

50

モル％は 7.5 モル％)、メタクリル酸 2-テトラヒドロピラニル 5.3 g (0.031 モル、全モノマーに対するモル％は 2.5 モル％) をテトラヒドロフラン 560 g に溶解し、反応開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル 0.81 g を加え、7.5℃で 3 時間重合反応させた。反応終了後、反応物を n-ヘプタン 5 リットル中に注加して重合体を析出させ、得られた共重合体を室温下で減圧乾燥した。このようにして、上記のメタクリル酸エステルとメタクリル酸 2-テトラヒドロピラニルの共重合体を得た。この共重合体の収量は 14.9 g であり、重量平均分子量は 13,500 で、分散度は 2.01 であった。

【0039】

このようにして得た重合体 100 重量部、ビス(p-tert-ブチルフェニル)エー
ドニウムトリフルオロメタンスルホネート 2 重量部をプロピレングリコールモノメチルエ
ーテルアセテート 680 重量部に溶解してボジ型レジスト溶液を得た。

10

次いで、このレジスト溶液をスピナーを用いてシリコンウエーハ上に塗布し、ホット
プレート上で 100℃で 90 秒間乾燥することにより、膜厚 0.5 μm のレジスト層を形
成した。次いで、ArF 露光装置(ニコン社製)により、ArF エキシマレーザ(193 nm)
を選択的に照射したのち、110℃90 秒間 PEB 処理し、次いで 2.38 重量
% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で 6.5 秒間パドル現像し、30 秒間水洗
して乾燥した。

【0040】

このような操作で形成された 0.25 μm のラインアンドスペースが 1:1 に形成され
る露光時間を感度として mJ/cm² (エネルギー量) 単位で測定したところ、6.0 m
J/cm² であった。

20

また、このようにして形成された 0.25 μm のレジストパターンの断面形状を SEM
(走査型電子顕微鏡) 写真により、観察したところ、基板に対して垂直な矩形のレジスト
パターンであった。

また、このような操作で 0.20 μm のレジストパターンまで解像され、パターン倒れ
はなかった。

次いで、テトラフルオロメタンガスをエッチングガスとして、エッチング装置 OAPM
-406 (東京応化工業株式会社製) でドライエッチングし、耐ドライエッチング性を単
位時間当たりの膜減り量で評価し、ポリヒドロキシスチレンを 1.0 とした場合、1.1
であった。

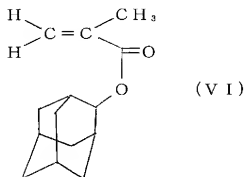
30

【0041】

比較参考例 1

実施例で用いた式(V)のメタクリル酸エステルの代りに、全モノマーに対するモル％
が 50 モル％となる量のメタクリル酸アダマンチルを用い、実施例と同様にして、式

【化 6】



40

で表わされるメタクリル酸アダマンチルとメタクリル酸 2-テトラヒドロピラニルとメタ
クリル酸との共重合体を得た。収量は 16.0 g であり、重量平均分子量は 16,500
で、分散度は 2.20 であった。

【0042】

50

参考例において、重合体を同量の上記の重合体に代えた以外は参考例と同様にして、ポジ型レジスト溶液を調製し、次いで参考例と同様な条件でレジストパターンを形成した。

その際の参考例と同様な定義の感度は、 $15 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ であり、 $0.30 \mu\text{m}$ 以下のレジストパターンは解像することができなかった。

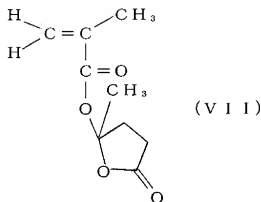
また、参考例と同様な定義の耐ドライエッチング性を調べたところ、 1.0 であった。

【0043】

比較参考例 2

実施例における式(V)で示されるメタクリル酸エステルに、式

【化7】



10

で表わされる化合物のメタクリル酸エステル 17.2 g (0.094 モル、全モノマーに対するモル%は 75 モル%) を用い、実施例と全く同様にして、上記モノマーとメタクリル酸 2-テトラヒドロピラニルの共重合体を得た。この共重合体の収量は 14.7 g であり、重量平均分子量は $14,500$ で、分散度は、 1.98 であった。

【0044】

上記の共重合体を用い、参考例と同様にして、ポジ型レジスト溶液を調製し、次いで参考例と同様な条件でレジストパターンを形成した。

その際の参考例と同様な定義の感度は、 $5.0 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ であり、このような操作で $0.25 \mu\text{m}$ のレジストパターンまで解像され、パターン倒れはなかったものの、形成された $0.30 \mu\text{m}$ のレジストパターンの断面形状を SEM (走査型電子顕微鏡) 写真により、観察したところ、基板に対して台形状のレジストパターンであった。

30

また、同様にして、耐ドライエッチング性を調べたところ、 1.5 であった。

【産業上の利用可能性】

【0045】

本発明のアクリル酸若しくはメタクリル酸エステルは、化学増幅型レジストの樹脂成分として好適な共重合体の製造原料として有用である。

フロントページの続き

(72)発明者 駒野 博司

神奈川県川崎市中原区中丸子1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

Fターム(参考) 2H025 A002 AB16 AC03 AC08 AD03 BE00 BE10 BG00 CB14 CB41

4C037 FA10

【要約の続き】

(式中のR¹は水素原子又はメチル基)

で表わされるアクリル酸又はメタクリル酸エステルとする。

【選択図】 なし